

О.М. Чернікова<sup>1</sup>, Г.Д. Матеїк<sup>2</sup>, Я.В. Огородник<sup>3</sup>

## Моделювання структурних та електричних параметрів тонких плівок CdS

<sup>1</sup>Криворізький Національний Університет, Кривий Ріг, Україна, [hmchernikova@gmail.com](mailto:hmchernikova@gmail.com)

<sup>2</sup>Івано-Франківський Національний Технічний Університет Нафти і Газу, Івано-Франківськ, Україна,  
[galina.mateik@gmail.com](mailto:galina.mateik@gmail.com)

<sup>3</sup>Radiation Monitoring Devices, inc. USA, [yogorodnik@rmdinc.com](mailto:yogorodnik@rmdinc.com)

На основі розрахунків з перших принципів нами отримано розподіли густини валентних електронів та електронні енергетичні спектри для плівки CdS з різним вмістом кисню. Згідно результатів розрахунків встановлено, що атоми кисню при адсорбції на поверхню CdS, виступають як негативно заряджені іони. Забираючи електрони з поверхні відповідної плівкової системи, атоми кисню підвищують каталітичну активність плівки CdS.

**Ключові слова:** наноструктури, густина станів, метод теорії функціоналу електронної густини, псевдопотенціал, сонячні елементи, наночастинки, перехідні метали.

Подано до редакції 21.09.2021; прийнято до друку 20.12.2021.

### I. Постановка задачі

З'єднання групи  $A_2B_6$  активно використовуються в оптоелектронній техніці в якості люмінесцентних екранів, сцинтиляційних датчиків, фотоприймачів, елементів конструкцій лазерів. Сульфід кадмію CdS також використовується в комбінації з іншими напівпровідниками для створення різноманітних пристроїв на гетеропереходах, наприклад в квантово-каскадних лазерах, сонячних батареях фотоприймачів [1-5].

Для CdS, як і для всіх інших з'єднань групи  $A_2B_6$  характерний вміст ізоелектронної домішки кисню – на рівні  $1018-1020 \text{ см}^{-3}$ . Цей факт відомий давно, але роль кисню щодо оптичних властивостей CdS залишається досі не ясним [6,7]. Таким чином, щодо глибшого розуміння керованої оптимізації тонких плівок CdS:O для таких пристроїв як сонячні батареї, ми зосередили нашу увагу на впливі включень кисню в атомні шари тонких плівок CdS та їх вплив на структуру.

### II. Моделі та методи розрахунків

Пасивний ефект досліджувався в розрахунках із перших принципів. Результати були одержані за допомогою авторського програмного коду [8], що реалізує квантово-механічну динаміку Кар-Порінелло з використанням локального наближення функціоналу електронної густини та нормозберігаючого псевдопотенціалу із перших принципів Бечелета, Хеменна, Шлетера [9]. Основні стани електронно-ядерних систем виявлялися за алгоритмом квантової динаміки. При одночасній оптимізації змінних електронних та ядерних підсистем, або шляхом діагоналізації матриці Кона-Шема [10], якщо визначалися тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах. Слідуючи Кону і Шему, електронна густина записувалася в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1)$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна-Оппенгеймера визначалася

мінімумом по відношенню до хвильових функцій енергетичного функціоналу:

$$E[\{\psi_i\}, \{R_j\}, \{\alpha_\nu\}] = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(\vec{r}) + U[\{n(\vec{r})\}, \{R_j\}, \{\alpha_\nu\}] \quad (2)$$

де  $\{R_j\}$  - координати атомних остовів,  $\{\alpha_\nu\}$  - всі можливі зовнішні впливи на систему.

В загальному формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладанні на них додаткових умов ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона-Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{dU}{dn(\vec{r})} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3)$$

В даних розрахунках одночастинкова хвильова функція розкладалася в ряд за плоскими хвилями, довжина ряду вибиралася такою, щоб на атом базису приходилося близько 30 плоских хвиль. В разі пошуку тільки електронних змінних при фіксованих атомних остовах обчислювалася матриця Кона-Шема для рівняння (3) при певному значенні хвильового вектора із зони Брилюена штучної суперрешітки із тетрагональною елементарною коміркою, що досліджувалася. Матриця складалася із елементів на операторах кінетичної енергії та іонного псевдопотенціалу, що екранований діелектричною функцією в наближенні Томаса-Фермі.

Сульфід кадмію належить до  $A_2B_6$  групи напівпровідників. Кристали сульфід кадмію можуть бути двох структурних типів: кубичної структури цинкової обманки (сфалериту) та гексагональної структури (в'юрцит), для яких характерно тетраєдричне розташування атомів. При синтезі напівпровідникових плівок CdS, методом хімічно поверхневого осадження на великих площах та при низьких температурах, найбільш ймовірно утворення кубичних, а не гексагональних структур [1, 2]. Тому в даній роботі розрахунки проводились для кубичної решітки CdS, з постійним значенням 583 мкм. Відповідно до вибраної кубичної структури кристалічної решітки, нами взяті два базисні атоми Cd: (0, 0, 0) та S: (0,25, 0,25, 0,25), на основі яких побудовано плівку CdS. Ця плівка складалася з 8 атомних шарів та 64 атомів: 32 атомів Cd, 32 атомів S, як показано на рис.1.

При цьому параметри базису примітивної суперрешітки тетрагональної типу були такими, щоб у напрямках X та Y можна було змодельовати нескінченну поверхню плівки, а у напрямку Z - вільні поверхні (100) з пасивуючим покриттям. Для вивчення механізму дисоціації атомів кисню на поверхні CdS (100), нами було створено 5 розрахункових моделей: 1) бездомішкова CdS; 2) плівка CdS з молекулою O<sub>2</sub> на поверхні (над атомами Cd (100); над міжатомною порожниною поверхневих атомів Cd (100)); 3) адсорбція молекули O<sub>2</sub> у порожнини між поверхневими шарами CdS; 4) плівка CdS зі зміною концентрацією атомів кисню (над

атомами Cd (100); над міжатомною порожниною поверхневих атомів Cd (100)); 5) адсорбція атомів кисню у порожнини між поверхневими шарами CdS. Моделі розрахунків представлено на рис. 2 та рис. 3.

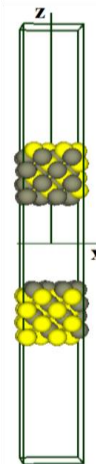
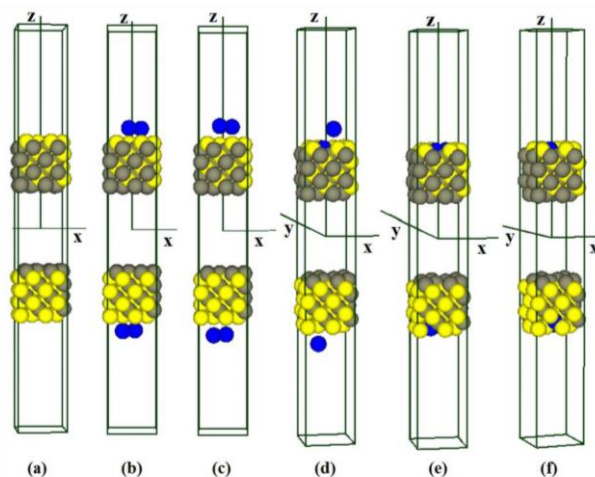
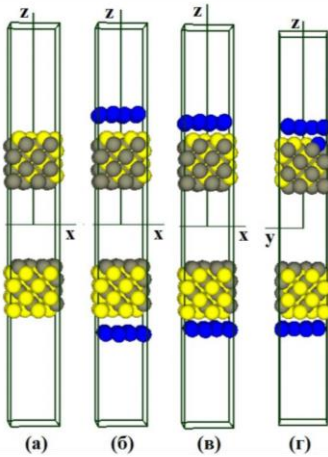


Рис.1. Плівка CdS.



**Рис. 2** Механізм дисоціації молекули O<sub>2</sub> на поверхню CdS (100): (а) бездомішкова плівка CdS; плівка CdS з молекулою O<sub>2</sub> над атомами Cd ((б) на відстані 4.1 Å, (в) на відстані 4.36 Å; (г) десорбція молекули O<sub>2</sub> з частковим заміщенням поверхневих атомів Cd атомами кисню, (г) заміщення поверхневих атомів Cd адсорбованим киснем від дисоційованої молекули O<sub>2</sub>, (д) частково адсорбований кисень від дисоційованої молекули O<sub>2</sub> у порожнини між поверхневими шарами CdS.



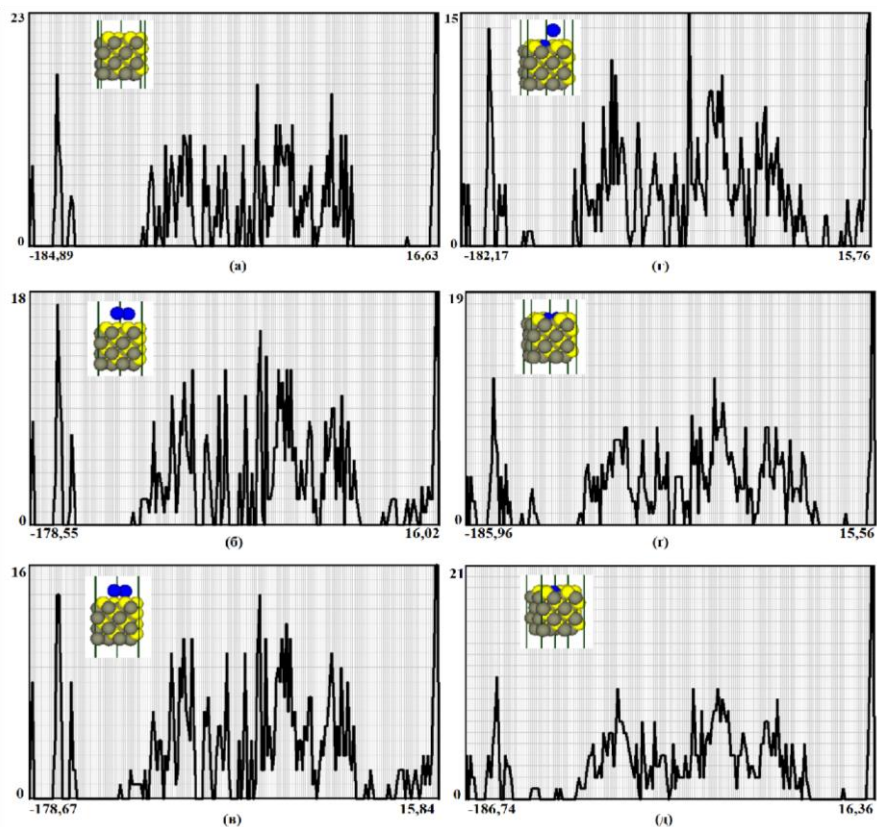
**Рис. 3** Механізм адсорбції кисню на поверхні CdS (100): (а) бездомішкова плівка CdS; плівка CdS з киснем над атомами Cd ((б) на відстані 5.8 Å, (в) на відстані 4.36 Å); (г) окиснена плівка CdS з частковим заміщенням поверхневих атомів Cd киснем від дисоційованої молекули O<sub>2</sub>.

### III. Результати обчислення та їх обговорення

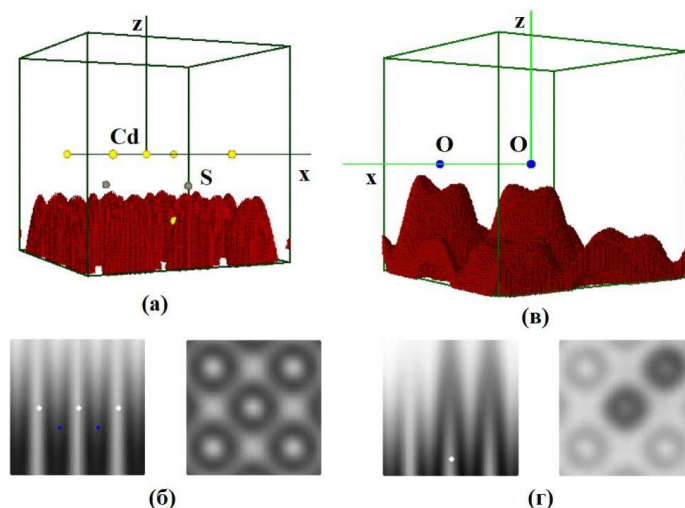
Для порівняльного аналізу нами отримано розподіли валентних електронів за енергетичними зонами та їх перетини в площинах (100) і (110)

восьмишарової плівки CdS без додавання кисню, та плівки CdS з різним вмістом концентрації кисню. В наведених нижче рисунках (рис.4, рис.6), приводиться розподіл електронів по енергетичних зонах для Г-стану. При цьому по горизонтальній вісі відкладена енергія в атомних одиницях, а по вертикалі кількість станів на елементарний енергетичний інтервал. На рисунку 5 наведено просторовий розподіл електронної густини для чистої плівки CdS, та з додаванням молекули O<sub>2</sub> над поверхневими атомами Cd на відстані 4.36 Å від поверхневих атомів Cd.

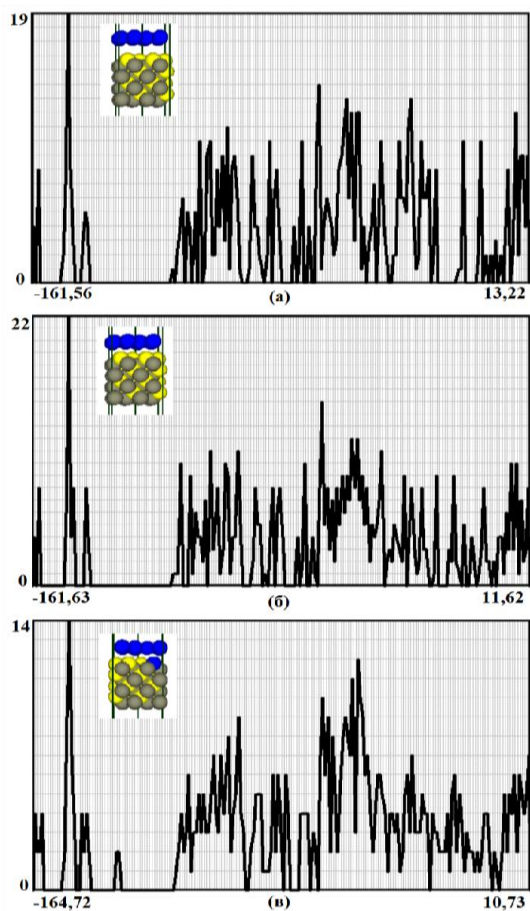
Згідно рис. 4, при розташуванні молекули O<sub>2</sub> на поверхні CdS в різних позиціях, найбільша ймовірність знаходження цього атому відповідає положенню над атомами Cd на відстані близько 4.1 Å. Цей результат отриманий з порівняльної характеристики загальної енергії для вище описаних плівкових систем. З рис. 4(в) видно, що мінімальному діапазону відповідає значення від E = -178.64 а.о.е. до E = 15.84 а.о.е. з максимальною заселеністю станів валентної зони 16. Кількість дозволених станів визначалася половиною кількістю електронів (спін електрона не враховується). При проникненні молекули O<sub>2</sub> на поверхню CdS (100) та заміщенні поверхневих атомів Cd (рис. 6(б)), енергетичний діапазон приймає мінімальне значення з E = -161.63 а.о.е. до E = 11.62 а.о.е. Максимальна заселеність станів валентної зони в цьому випадку становить значення 22.



**Рис. 4** Розподіл валентних електронів за енергетичними зонами для молекулярного кисню на поверхні CdS (100): (а) бездомішкова плівка CdS; плівка CdS з молекулою O<sub>2</sub> над атомами Cd ((б) на відстані 4.36 Å, (в) на відстані 4.1 Å); (г) дисорбція молекули O<sub>2</sub> з частковим заміщенням поверхневих атомів Cd атомами кисню, (д) заміщення поверхневих атомів Cd адсорбованим киснем від дисоційованої молекули O<sub>2</sub>, (е) частково адсорбований кисень від дисоційованої молекули O<sub>2</sub> у порожнини між поверхневими шарами CdS.



**Рис.5** Просторовий розподіл електронної густини валентних електронів для плівки CdS без домішок та з додаванням молекули O<sub>2</sub> над поверхневими атомами Cd: (а) при ізозначенні 0,9 - 1,0 від максимуму, радіус огляду 5.8 Å; (в) при ізозначенні 0,7 - 0,8 від максимуму, радіус огляду 5.8 Å; перетини просторового розподілу валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) та (100) для бездомішкової плівки CdS (б) та з додаванням молекули O<sub>2</sub> (г).



**Рис.6** Розподіл валентних електронів за енергетичними зонами для кисню на поверхні CdS (100): плівка CdS з киснем над атомами Cd ((а) на відстані 5.8 Å, (б) на відстані 4.36 Å; (в) адсорбований кисень від дисоційованої молекули O<sub>2</sub> у порожнини між поверхневими шарами CdS.

Порівнюючи ці два значення проміжків енергії з енергетичним діапазоном для плівки CdS без

додавання атомів кисню, з цього можна зробити висновок, що підвищення каталітичної активності відбувається при заміщенні поверхневих атомів Cd атомами кисню та підвищенні концентрації кисню з 3.125 % до 12.5%. На рисунку 5 наведені перетини просторових розподілів густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) для плівки CdS без домішок та з розташуванням молекули O<sub>2</sub> над поверхневими атомами Cd з радіусом огляду 5.8 Å. Можна припустити, що кисень через його високу електронегативність, адсорбується на поверхні CdS, як негативно заряджений іон, забираючи електрони з поверхневих атомів плівки CdS [9,10,20,36]. При збільшенні ж концентрації кисню більше 12,5%, відбувається зменшення кількості вільних зв'язків, що приводить до зменшення каталітичної активності, деградації плівки CdS та зниженню фотоструму [11-13].

## Висновок

Для вивчення механізму дисоціації атомів кисню на поверхні CdS, нами отримано розподіли валентних електронів за енергетичними зонами та перетини просторових розподілів густини валентних електронів в площинах (100) і (110) восьмишарової плівки CdS без додавання кисню, та плівки CdS з різним вмістом концентрації кисню.

Встановлено, що при адсорбції атомів кисню на поверхню CdS, кисень забираючи електрони з поверхневих атомів плівки CdS, підвищує її каталітичну активність. При цьому концентрація кисню не повинна перевищувати 12,5%.

Отримані результати дозволяють глибше розуміти та керувати оптимізацією таких тонких плівок CdS:O для пристроїв на основі сонячних батарей та інших.



**Чернікова О.М.** – старший викладач кафедри фізики,  
к.ф.-м.н.;

**Матеїк Г.Д.** – доцент кафедри загальної та  
прикладної фізики, к.ф.-м.н.;

**Огородник Я.В.** – старший науковий співробітник.

- [1] N. Lejmi, & O. Savadogo, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 70(1), 71–83 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00412-8](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00412-8).
- [2] P. Christian, P. O'Brien, *Journal of Materials Chemistry*, 18(14), (2008); <https://doi.org/10.1039/b717656b>.
- [3] Z. Hu, S. Liu, H. Qin, J. Zhou, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society, Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 9, 4254–4264 (2020); <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11978>.
- [4] V. H. Martínez-Landeros, N. Hernandez-Como, G. Gutierrez-Heredia, M. A. Quevedo-Lopez, F. S. Aguirre-Tostado, *Thin Solid Films*, 682, 24–28 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.014>.
- [5] Y. Zhu, X. Wang, M. Liu, Y. Zhang, S. Zhang, G. Jiang, ... K. Yu, *Chemical Physics Letters*, 779, 138870 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138870>.
- [6] M. Husham, Z. Hassan, A. M. Selman, *The European Physical Journal Applied Physics*, 74(1), 10101 (2016); <https://doi.org/10.1051/epjap/2016150414>.
- [7] I. E. Tinedert, A. Saadoun, I. Bouchama, M. A. Saeed, *Optical Materials*, 106, 109970 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109970>.
- [8] X. He, P. Ercius, J. Varley, J. Bailey, G. Zapalac, T. Nagle, ... A. Rockett, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27(3), 255–263 (2018); <https://doi.org/10.1002/pip.3087>.
- [9] D.M. Meysin, C.A. Wolden, M.M. Griffith, H. Mahabaduge, J. Pankow, M.O. Reese, ... T.M. Barnes, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(2), 021203 (2015); <https://doi.org/10.1116/1.4903214>.
- [10] Ab initio calculation, <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics/>.
- [11] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, *Physical Review B*, 26(8), 4199–4228 (1982); <https://doi.org/10.1103/physrevb.26.4199>.
- [12] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [13] O.M. Chernikova, Y.V. Ogorodnik. *Materials Today: Proceedings*, 35 (17), 599-603 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.224>.
- [14] I. Oladeji, L. Chow, J. Liu, W. Chu, A. N. Bustamante, C. Fredricksen & A. Schulte, *Thin Solid Films*, 359(2), 154–159, (2000); [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(99\)00747-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(99)00747-6).
- [15] Masaya Ichimuraa, Fumitaka Goto and Eisuke Arai, *Journal of applied physics*, 85 (10), 7411- 7417 (1999); <https://doi.org/10.1063/1.369371>.
- [16] S. Vempati, Y. Ertas, T. Uyar, *J. Phys. Chem. C*, 117, 21609–21618 (2013); <https://doi.org/10.1021/jp991469n>.
- [17] C. E. Reed, C. G. Scott, *J. Appl. Phys.*, 15, 1045–1050 (1964).
- [18] X. He, P. Ercius, J. Varley, J. Bailey, G. Zapalac, T. Nagle, ... A. Rockett, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27(3), 255–263 (2018); <https://doi.org/10.1002/pip.3087>.
- [19] J. M. Kephart, R. M. Geishardt, W. S. Sampath, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 23, 1484-1492 (2015); <https://doi.org/10.1002/pip.2578>.
- [20] D. M. Meysing, C. A. Wolden, M. M. Griffith, H. Mahabaduge, J. Pankow, M. O. Reese, J. M. Burst, W. L. Rance, T. M. Barnes, *J. Vac. Sci. Technol. A* 33, 021203 (2015).

O.M. Chernikova<sup>1</sup>, H.D. Mateik<sup>2</sup>, Y.V. Ogorodnik<sup>3</sup>

## Simulation of structural and electrical parameters of CdS thin films

<sup>1</sup>Kryviy Rih National University, Kriviy Rih, Ukraine, [hmchernikova@gmail.com](mailto:hmchernikova@gmail.com)

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, Ukraine, [galina.mateik@gmail.com](mailto:galina.mateik@gmail.com)

<sup>3</sup>Radiation Monitoring Devices, inc. USA, [yogorodnik@rmdinc.com](mailto:yogorodnik@rmdinc.com)

Based on calculations from the first principles, we obtained the result of the calculations of the density of valence electrons and electronic energy spectra for CdS film with different oxygen content. According to the results of the calculations, it was established that oxygen atoms, adsorbing to the CdS surface, act as negatively charged ions taking electrons from the surface of the film, therefore oxygen atoms increase the catalytic activity of the CdS.

**Keywords:** nanostructures, density of state, the method of the theory of functionality of electronic density, pseudopotential, solar cells, nanoparticles, transition metals.